

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-144358

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01S 3/17

**C03C 3/062**

**C03C 3/068**

**C03C 3/095**

C03C 3/097

**C03C 3/15**

C03C 4/12

(21)Application number : 11-287354

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72) Inventor : TANABE SETSUHISA  
SUGIMOTO NAOKI  
ITO SETSUO

(30)Priority

Priority number : 10298625

**Priority date : 20.10.1998**

Priority country : JP

11120526

**27.04.1999**

11250654

**03.09.1999**

JP

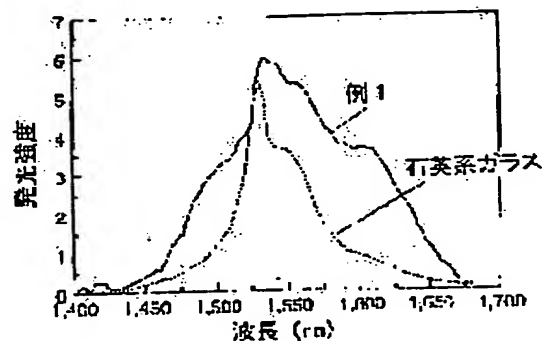
JP

**(54) LIGHT-AMPLIFYING GLASS**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain light amplifying glass with which the width of wavelength where the gain obtained is 80 nm or higher and thermal damages caused by laser beams can be restrained.

**SOLUTION:** In this light amplifying glass, 0.01-10 wt.% of Er is added to the matrix glass which includes Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and at least one of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> as essentials and in which their contents are respectively 0-74.89 mol%, 0-79.99 mol%, 20-80 mol%, and 0.01-10 mol%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

11

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-144358

(P 2001-144358A)

(43) 公開日 平成13年5月25日(2001. 5. 25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	マークシート(参考)	
H 0 1 S	3/17	H 0 1 S	3/17	4G062
C 0 3 C	3/062	C 0 3 C	3/062	5F072
	3/068		3/068	
	3/095		3/095	
	3/097		3/097	
審査請求 未請求 請求項の数5		OL	(全10頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平11-287354  
(22) 出願日 平成11年10月7日(1999. 10. 7)  
(31) 優先権主張番号 特願平10-298625  
(32) 優先日 平成10年10月20日(1998. 10. 20)  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-120526  
(32) 優先日 平成11年4月27日(1999. 4. 27)  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-250654  
(32) 優先日 平成11年9月3日(1999. 9. 3)  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72) 発明者 田部 勢津久  
京都府京都市伏見区深草西浦町3-89 シ  
ャトー深草1st 20A  
(72) 発明者 杉本 直樹  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72) 発明者 伊藤 節郎  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

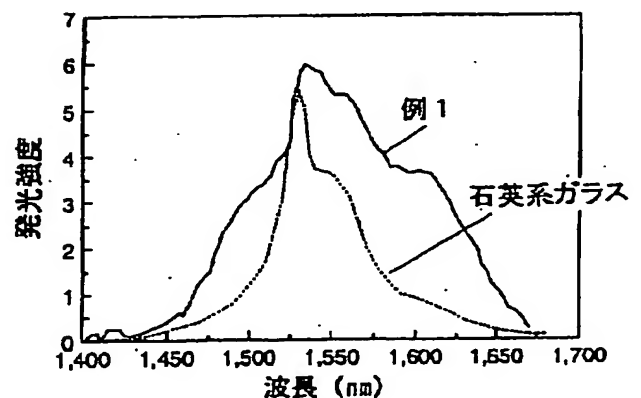
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光増幅ガラス

(57) 【要約】

【課題】 利得が得られる波長幅が80nm以上、かつレーザー光による熱的損傷が起りにくい光増幅ガラスを得る。

【解決手段】  $B_2O_3$ と $SiO_2$ の内の少なくともいずれか1種と $Bi_2O_3$ と $CeO_2$ とを必須とし、それらの含有量がそれぞれモル%で、0~74.89、0~79.99、20~80、0.01~1.0であるマトリクスガラスに、0.01~1.0重量%のErを添加した光増幅ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリクスガラスに0.01~10重量%のErを添加した光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~80、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~74.89、
SiO <sub>2</sub>	0~79.99、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、
Li <sub>2</sub> O	0~50、
TiO <sub>2</sub>	0~50、
ZrO <sub>2</sub>	0~50、
SnO <sub>2</sub>	0~50、
WO <sub>3</sub>	0~30、
TeO <sub>2</sub>	0~30、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~30、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10、

からなり、かつ、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の内の少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする光増幅ガラス。

【請求項2】前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~70、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~14.99、
SiO <sub>2</sub>	15~79.99、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、

からなる請求項1に記載の光増幅ガラス。

【請求項3】前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30~80、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15~69、
SiO <sub>2</sub>	0~50、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、
Li <sub>2</sub> O	0~50、
TiO <sub>2</sub>	0~50、
ZrO <sub>2</sub>	0~50、
SnO <sub>2</sub>	0~50、

からなり、前記マトリクスガラスにおけるSiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびSnO<sub>2</sub>の含有量の合計が0~50モル%である請求項1に記載の光増幅ガラス。

【請求項4】前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25~70、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~74.89、
SiO <sub>2</sub>	0~74.89、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、
WO <sub>3</sub>	0~30、
TeO <sub>2</sub>	0~30、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~30、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およ

びSiO<sub>2</sub>の含有量の合計が5~74.89モル%、かつ、WO<sub>3</sub>、TeO<sub>2</sub>およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量の合計が0.1~30モル%である請求項1に記載の光増幅ガラス。

【請求項5】前記マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25~70、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~74.79、
SiO <sub>2</sub>	0~74.79、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、
WO <sub>3</sub>	0~30、
TeO <sub>2</sub>	0~30、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~30、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~10、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の含有量の合計が5~74.79モル%、かつ、WO<sub>3</sub>、TeO<sub>2</sub>およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量の合計が0.1~30モル%である請求項1に記載の光増幅ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光増幅ガラスに関する。特に、1.5~1.6μmの波長の光に対し、広帯域で増幅可能な光増幅ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】光通信システムにおける光増幅器への応用を目的として、コアガラスとクラッドガラスからなり、該コアガラスが希土類元素が添加されたガラスである光増幅媒体（光増幅ファイバ、光増幅導波路、等）の開発が進められている。特に、前記希土類元素がEr（エルビウム）である光増幅媒体が盛んに開発されている。

【0003】一方、将来見込まれる通信サービスの多様化に対応するために、伝送容量の拡大を図る波長多重光通信方式（WDM）が提案されている。WDMにおいては、波長多重のチャンネル数が増加するほど伝送容量が大きくなる。そのため、WDMで使用される1.5~1.6μmの波長の光に対し広帯域で増幅可能な光増幅媒体が求められている。

【0004】従来知られているEr添加石英系ガラスファイバの場合、1.5~1.6μmの波長の光に対し利得が得られる波長幅は狭く、10~30nm程度である。その結果、波長多重チャンネル数は30~40チャンネル程度に限られる。この他にEr添加フッ化物ファイバも提案されているが、前記波長幅はやはり30nm程度であり、充分ではない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記波長幅をより大きくするために、波長に対する増幅利得特性が異なる光増幅器を直列や並列に配置することによって広帯域で増幅

可能とした光増幅器が提案されている。しかしこの光増幅器には、構造が煩雑になったり、波長域の中心付近に増幅できない領域が存在したりする問題があった。

【0006】また、特開平8-110535には、Erが添加された酸化テルライド系ガラスをコアガラスとする光増幅媒体が開示されている。たとえば、TeO<sub>2</sub>: 75モル%、ZnO: 13モル%、Na<sub>2</sub>O: 3モル%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4モル%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 5モル%、からなるガラスにErを1000ppm添加したコアガラスを有する光増幅ガラスファイバにおいて、利得が得られる波長幅は70nmであった、とされている。

【0007】一方、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとガラスが熱的に損傷する問題もあった。本発明は、1.45~1.64μmの波長の光に対し利得が得られる波長幅が80nm以上であり、また、前記熱的損傷が起りにくい光増幅ガラスの提供を目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、マトリクスガラスに0.01~10重量%のErを添加した光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~80、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~74.89、
SiO <sub>2</sub>	0~79.99、
CeO <sub>2</sub>	0.01~10、
Li <sub>2</sub> O	0~50、
TiO <sub>2</sub>	0~50、
ZrO <sub>2</sub>	0~50、
SnO <sub>2</sub>	0~50、
WO <sub>3</sub>	0~30、
TeO <sub>2</sub>	0~30、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~30、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10、

からなり、かつ、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の内の少なくともいずれか一方を含有することを特徴とする光増幅ガラスを提供する。

【0009】本発明の光増幅ガラスは、典型的には、1.45~1.64μmの波長の光に対し利得が得られる波長幅は80nm以上である。また、そのガラス転移点は、典型的には360℃以上である。

【0010】本発明の光増幅ガラスは、マトリクスガラスにErが添加されたものであり、Erの<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への誘導放出遷移を利用する。図5はEr<sup>3+</sup>イオンのエネルギー準位を示す図であり、上準位<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から下準位<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への遷移により発光することを示している。

【0011】なお、本発明の光増幅ガラスが、従来知られているEr添加石英系ガラスに比べより広い波長範囲で発光するのは、以下の理由によるものと推定される。

すなわち、本発明の光増幅ガラスには重元素イオンであるBiイオンが高濃度で含有されているため、ガラス中の光-電場相互作用が大きい。そのため、シュタルク効果により<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位や<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位等のErのエネルギー準位の幅が広がっており、より広い波長範囲で発光する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光増幅ガラスは、1.45~1.64μmの波長の光に対し利得が得られる波長幅が80nm以上であることが好ましい。より好ましくは90nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは110nm以上である。

【0013】Erを含有する本発明の光増幅ガラスを光増幅器として使用する場合、通常は励起光および信号光としてレーザー光が使用され、前記信号光はErの<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への誘導放出遷移を利用して増幅される。

【0014】本発明の光増幅ガラスのガラス転移点は360℃以上であることが好ましい。その理由は、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとガラスの温度が局所的に高くなり、ガラス転移点が360℃未満では、ガラスが熱的に損傷し、その結果光損失が増加して光増幅が不充分となるおそれがあるからである。より好ましくは380℃以上、さらに好ましくは400℃以上、特に好ましくは410℃以上である。

【0015】光増幅を目的としてマトリクスガラスに添加されるErの量は、コアガラスとクラッドガラスとからなる光増幅媒体（光増幅ファイバ、光増幅媒体、等）が長い場合は少なく、光増幅媒体が短い場合は多くされる。本発明におけるErの添加量は0.01~10重量%である。0.01重量%未満では、期待する光増幅特性が得られない、特に光増幅率が低下する。好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%である。10重量%超では、ガラス化が困難になる、または、濃度消光が起こり光増幅特性、特に光増幅率が不充分となる。好ましくは8重量%以下、より好ましくは6重量%以下である。なお、Erの添加量は外掛けで表示する、すなわち、マトリクスガラスを100重量%として表示する。また、ここでいう光増幅特性は、光増幅率、利得が得られる波長幅、等を含む。

【0016】次に、マトリクスガラスの成分について、モル%を単に%と表示して以下に説明する。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須成分である。その含有量が20%未満では光増幅特性、特に光増幅率が不充分になる。好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上である。80%超では、ガラス化が困難になる、または、ファイバ加工時に失透する、または、ガラス転移点が低くなりすぎる。好ましくは70%以下、より好ましくは65%以下、特に好ましくは60%以下である。ここでいう失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを

起したり、光増幅ガラスファイバとしての使用時にファイバ破壊を起したりするものである。

【0017】 $B_2O_3$ および $SiO_2$ はネットワークフォーマであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方を含有しなければならない。この場合、 $B_2O_3$ のみを含有し $SiO_2$ を含有しなくてもよいし、 $SiO_2$ のみを含有し $B_2O_3$ を含有しなくてもよいし、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の両者を含有してもよい。 $B_2O_3$ および $SiO_2$ のいずれをも含有しないと、ガラス化が困難になる。なお、 $SiO_2$ はガラス作製時の結晶析出を抑制して $Bi_2O_3$ 含有量を高くする効果も有する。

【0018】 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の含有量の合計は、5～74.89%の範囲にあることが好ましい。5%未満では、ガラス化が困難になるおそれがある、または、光増幅率が不十分になるおそれがある、または、ファイバ加工時に失透するおそれがある。より好ましくは10%以上、特に好ましくは15%以上である。74.89%超では、光増幅率が不十分となるおそれがある。より好ましくは74.79%以下、さらに好ましくは63%以下、特に好ましくは60%以下、最も好ましくは55%以下である。

【0019】 $B_2O_3$ を含有する場合、その含有量の上限は74.89%である。74.89%超では光増幅特性が不十分になる。好ましくは74.79%以下、より好ましくは69%以下である。

【0020】また、 $B_2O_3$ を含有する場合、その含有量は15%以上であることが好ましい。15%未満ではガラス化が困難になるおそれがある。より好ましくは20%以上、特に好ましくは24%以上である。

【0021】また、 $SiO_2$ の含有量が15%以上の場合、 $B_2O_3$ の含有量は14.99%以下であることが好ましい。14.99%超では光増幅特性が不十分になるおそれがある。より好ましくは10%以下である。

【0022】 $SiO_2$ を含有する場合、その含有量の上限は79.99%である。79.99%超では光増幅特性が不十分になる。好ましくは74.89%以下、より好ましくは74.79%以下、さらに好ましくは70%以下、特に好ましくは60%以下、最も好ましくは50%以下である。

【0023】また、 $B_2O_3$ の含有量が14.99%以下の場合、 $SiO_2$ の含有量は15%以上であることが好ましい。15%未満ではガラス化が困難になるおそれがある。より好ましくは20%以上、特に好ましくは30%以上である。

【0024】 $CeO_2$ は、ガラス組成中の $Bi_2O_3$ がガラス熔融中に還元して金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させることを抑制する効果を有し、必須である。 $CeO_2$ の含有量が0.01%未満では、その効果が不十分となる。好ましくは0.1%以上、より好

ましくは0.15%以上である。10%超ではガラス化が困難になる。好ましくは5%以下、より好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0025】 $Li_2O$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ および $SnO_2$ はいずれも必須ではないが、ファイバ加工時の失透を抑制して $Bi_2O_3$ の含有量を高くするために、それぞれ50%までの範囲で含有してもよい。

【0026】 $SiO_2$ 、 $Li_2O$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ および $SnO_2$ はいずれも必須ではないが、これらからなる群から選ばれる1種以上を合計で50%まで含有してもよい。50%超では光増幅特性が不十分になるおそれがある。

【0027】 $WO_3$ は必須ではないが、利得が得られる波長幅を大きくするために30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは15%以下である。

【0028】 $TeO_2$ も必須ではないが、利得が得られる波長幅を大きくするために30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは17%以下である。

【0029】 $Ga_2O_3$ も必須ではないが、利得が得られる波長幅を大きくするために、またはファイバ加工時の失透を抑制するために、30%まで含有してもよい。その含有量が30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは20%以下、特に好ましくは17%以下である。 $Ga_2O_3$ を含有する場合はその含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは20%以上である。

【0030】 $WO_3$ 、 $TeO_2$ および $Ga_2O_3$ の含有量の合計は0.1～30%であることが好ましい。0.1%未満では、利得が得られる波長幅が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは1%以上、特に好ましくは2%以上、最も好ましくは4%以上である。30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは27%以下、特に好ましくは25%以下である。

【0031】 $WO_3$ および $TeO_2$ の含有量の合計は27%以下であることが好ましい。27%超では結晶が析出しやすくなり、ガラス化やファイバ加工が困難になるおそれがある。より好ましくは25%以下である。

【0032】 $TeO_2$ および $Ga_2O_3$ の含有量の合計は20%以下であることが好ましい。20%超ではガラス転移点が低くなりすぎるおそれがある。より好ましくは18%以下である。

【0033】 $Al_2O_3$ は必須ではないが、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、または、ファイバ加工時の失透を抑制するために10%まで含有してもよい。その含有量が10%超では光増幅特性が光増幅率が低下するおそれがある。より好ましく

は9%以下、特に好ましくは8%以下である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する場合はその含有量は0.1%以上であることがより好ましい。さらに好ましくは1%以上、特に好ましくは5.1%以上、最も好ましくは6%以上である。

【0034】 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも一方を含有し、それらの含有量の合計が2~30%であることが好ましい。2%未満ではファイバ加工時にガラスが失透するおそれがある。より好ましくは4%以上、特に好ましくは7%以上である。30%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。

【0035】本発明の光増幅ガラスは実質的に上記成分からなるが、上記成分以外の成分を合計で10%まで含有してもよい。たとえば、ファイバ加工時の失透を抑制したり、ガラス化を容易にしたりするために、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、などを含有してもよい。

【0036】本発明の光増幅ガラスの第1の好ましい態様においては、マトリクスガラスが実質的にモル%表示で、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	20~70、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0~14.99、
$\text{SiO}_2$	15~79.99、
$\text{CeO}_2$	0.01~10、

からなる。前記マトリクスガラスは、上記4成分以外の成分を合計で10モル%まで含有してもよい。

【0037】本発明の光増幅ガラスの第2の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	30~80、
$\text{B}_2\text{O}_3$	15~69、
$\text{SiO}_2$	0~50、
$\text{CeO}_2$	0.01~10、
$\text{Li}_2\text{O}$	0~50、
$\text{TiO}_2$	0~50、
$\text{ZrO}_2$	0~50、
$\text{SnO}_2$	0~50、

からなり、前記マトリクスガラスにおける $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{SnO}_2$ の含有量の合計が0~50モル%である。

【0038】第2の好ましい態様における、より好ましい態様2Aにおいては、マトリクスガラスは、実質的にモル%表示で、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	30~80、
$\text{B}_2\text{O}_3$	15~40、
$\text{SiO}_2$	0~50、
$\text{CeO}_2$	0.01~10、
$\text{Li}_2\text{O}$	0~50、
$\text{TiO}_2$	0~50、

$\text{ZrO}_2$	0~50、
$\text{SnO}_2$	0~50、

からなり、前記マトリクスガラスにおける $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{SnO}_2$ の含有量の合計が2モル%以上50モル%以下である。

【0039】より好ましい態様2Aにおいては、利得が得られる波長幅は80nm以上であり、利得に対応する後述の発光強度ピーク値は6以上であり、利得が大きい光増幅ガラスを提供できることに特徴がある。

【0040】第2の好ましい態様における、より好ましい他の態様2Bにおいては、マトリクスガラスは、実質的にモル%表示で、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	30~59、
$\text{B}_2\text{O}_3$	40超69以下、
$\text{SiO}_2$	0以上29.9未満、
$\text{CeO}_2$	0.01~10、
$\text{Li}_2\text{O}$	0以上29.9未満、
$\text{TiO}_2$	0以上29.9未満、
$\text{ZrO}_2$	0以上29.9未満、
$\text{SnO}_2$	0以上29.9未満、

からなり、前記マトリクスガラスにおける $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{SnO}_2$ の含有量の合計が0モル%以上29.9モル%未満である。

【0041】より好ましい態様2Bにおいては、利得が得られる波長幅は90nm以上であり、発光強度ピーク値は5以上であり、利得が得られる波長幅が大きい光増幅ガラスを提供できることに特徴がある。

【0042】第2の好ましい態様におけるマトリクスガラスは実質的に上記8成分からなり、これ以外の成分は合計で10モル%まで含有してもよい。この制限内であれば、たとえば、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を合計で10重量%まで添加してもよい。ここでは、上記8成分の含有量の合計を100重量%とする。

【0043】本発明の光増幅ガラスの第3の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$	25~70、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0~74.89、
$\text{SiO}_2$	0~74.89、
$\text{CeO}_2$	0.01~10、
$\text{WO}_3$	0~30、
$\text{TeO}_2$	0~30、
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0~30、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、 $\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ の含有量の合計が5~74.89モル%、かつ、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ および $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の含有量の合計が0.1~30モル%である。前記マトリクスガラスは上記7成分以外の成分を合計で5モル%まで含有してもよく、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、がそのような成分として例示される。

【0044】本発明の光増幅ガラスの第4の好ましい態様においては、マトリクスガラスが、実質的にモル%表示で、

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25~70、  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~74.79、  
SiO<sub>2</sub> 0~74.79、  
CeO<sub>2</sub> 0.01~10、  
WO<sub>3</sub> 0~30、  
TeO<sub>2</sub> 0~30、  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~30、  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1~10、

からなり、前記マトリクスガラスにおいて、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の含有量の合計が5~74.79モル%、かつ、WO<sub>3</sub>、TeO<sub>2</sub>およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量の合計が0.1~30モル%である。前記マトリクスガラスは上記8成分以外の成分を合計で5モル%まで含有してもよい。たとえば、ガラス作製時の結晶化を抑制しガラス形成をより容易にするために、MgO、BaO、ZnOなどを含有してもよい。

【0045】本発明の光増幅ガラスの第3または第4の好ましい態様においてはBi<sup>3+</sup>イオンの他に、やはり重元素イオンであるWイオン、Teイオン、Gaイオンの内の少なくとも1種が含まれている。そのためにガラス中の光-電場相互作用がより大きくなり、その結果本質的にブロードな遷移である電気双極子遷移の寄与がより大きくなり、より広い波長範囲で発光する可能性が高い。

【0046】本発明の光増幅ガラスの作製法については特に制限はない。たとえば、原料を混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れて800~1300℃で空气中で熔融し、得られた融液（熔融ガラス）を所定のモールドにキャストする溶融法によって本発明の光増幅ガラスを作製できる。また、溶融法以外の方法、たとえばゾルゲル法や気相蒸着法などにより本発明の光増幅ガラスを作製してもよい。なお、このようにして作製した本発明の光増幅ガラスをもとに、プリフォームを作成してファイバ化したり、または二重つぼ法によってファイバ化したりすることによって光増幅ガラスファイバを作成できる。

【0047】

【実施例】表1~6に本発明の光増幅ガラスの組成と特性を示す。組成は、表のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からErまでの欄に示されている。Erについては重量%で表示した添加量であり、他の成分についてはモル%で表示されている。特性については、示差熱分析（DTA）により測定したガラス転移点（T<sub>g</sub>、単位：℃）、発光強度ピーク値（I<sub>p</sub>、任意単位）、利得が得られる波長幅（Δλ、単位：nm）、ファイバ加工時の失透性（D）、を表示する。Dについては以下に説明する。なお、T<sub>g</sub>、I<sub>p</sub>、Dについては一部の光増幅ガラスについてのみ測定または評価した。

【0048】ファイバ加工時の失透性（D）・・・光増幅ガラスをプリフォームに成形し、550℃でファイバ化する。得られたガラスファイバの表面を光学顕微鏡で観察し、結晶析出が認められない場合を○、問題はないが結晶析出が若干認められる場合を△、によりそれぞれ表わす。

【0049】表1の例1~例5は本発明の光増幅ガラスの第1の好ましい態様の例である。図1は、例1の光増幅ガラス中のEr<sup>3+</sup>イオンの上準位<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から下準位<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス（Er添加石英系ガラス）中のEr<sup>3+</sup>イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

【0050】図1において、発光強度が2.5以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、石英系ガラスの場合1520~1560nmであり、そのΔλは40nmである。これに対し、例1の光増幅ガラスの場合1480~1620nmで利得が得られ、そのΔλは140nmである。すなわち、例1の光増幅ガラスのΔλは石英系ガラスのΔλの3.5倍に達する。例2~例5の光増幅ガラスのΔλも表1に示すが、いずれも石英系ガラスのΔλの約3.5倍であった。

【0051】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	60	41.85	40	30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	9.8	10	-	0.2
SiO <sub>2</sub>	20.4	30	48	59.8	69.4
CeO <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.15	0.2	0.4
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T <sub>g</sub>	-	-	418	420	450
Δλ	140	138	135	138	135

【0052】表2および表3に示される例6~例15は、本発明の光増幅ガラスの第2の好ましい態様の例である。例6~例10は、より好ましい態様2Aの例である。例11~例15は、より好ましい態様2Bの例である。図2は、例6および例11の光増幅ガラス中のEr<sup>3+</sup>イオンの上準位<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から下準位<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス（Er添加石英系ガラス）中のEr<sup>3+</sup>イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

【0053】図2において、発光強度が2.5以上の場合に光増幅利得が得られることがわかっている。例6の光増幅ガラスの発光強度ピーク値I<sub>p</sub>は6.2、例11の光増幅ガラスのI<sub>p</sub>は5.7であり、いずれも利得が得られる。一方、石英系ガラスのI<sub>p</sub>は5.4である。



【0054】利得が得られる波長範囲は、例6の光増幅ガラスの場合、1480～1580nmであり、その $\Delta\lambda$ は100nmである。例11の光増幅ガラスの場合1480～1600nmで利得が得られ、その $\Delta\lambda$ は120nmである。例6、例11の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの $\Delta\lambda$ のそれぞれ2.5倍、3倍に達する。

【0055】例7～例10および例12～例15の光増幅ガラスについても $I_p$ および $\Delta\lambda$ を測定した。測定結果を、例6および例11に対する結果とともに表に示す。例7～例10の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの約2.5倍、例12～例15の光増幅ガラスの $\Delta\lambda$ は、石英系ガラスの約3倍であった。また、例6～例10の光増幅ガラスの $I_p$ は6.1以上であり、石英系ガラスに比べより大きな利得が得られる。

【0056】

【表2】

	例6	例7	例8	例9	例10
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.6	49.5	65	67	74
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.5	25	29.5	25	15.8
SiO <sub>2</sub>	28.5	5	-	-	-
CeO <sub>2</sub>	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	3
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	7.8	7
ZrO <sub>2</sub>	-	-	5	-	-
SnO <sub>2</sub>	-	20	-	-	-
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T <sub>a</sub>	420	410	380	365	360
I <sub>p</sub>	6.2	6.4	6.1	6.2	6.9
$\Delta\lambda$	100	102	103	102	100

【0057】

【表3】

	例16	例17	例18	例19	例20	例21
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.8	44.8	54.8	34.8	44.8	62.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	50	27	27	-	16
SiO <sub>2</sub>	13	-	-	15	50	4
CeO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
WO <sub>3</sub>	-	-	4	10	5	-
TeO <sub>2</sub>	17	5	14	13	-	17
GeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T <sub>a</sub>	420	415	390	450	435	360
$\Delta\lambda$	118	121	120	119	115	116

【0061】

	例11	例12	例13	例14	例15
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	50	31	41	34.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.9	42	60	55	40
SiO <sub>2</sub>	-	7.8	8.85	3.8	25
CeO <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.15	0.2	0.4
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
Er	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
T <sub>a</sub>	420	405	435	425	430
I <sub>p</sub>	5.7	5.3	5.1	5.2	5.7
$\Delta\lambda$	120	121	125	123	120

【0058】表4および表5に示される例16～例27は、本発明の光増幅ガラスの第3の好ましい態様の例である。図3は、例16の光増幅ガラス中のEr<sup>3+</sup>イオンの上準位<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>準位から下準位<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス(Er添加石英系ガラス)中のEr<sup>3+</sup>イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

【0059】図3において、発光強度が2.7以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、例16の光増幅ガラスの場合、1486～1604nmであり、その $\Delta\lambda$ は118nmである。この $\Delta\lambda$ は石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍に達する。例17～例27の光増幅ガラスについても $\Delta\lambda$ を測定した。測定結果を表に示す。いずれの $\Delta\lambda$ も石英系ガラスの約3倍である。

【0060】

【表4】

【表5】

	例 22	例 23	例 24	例 25	例 26	例 27
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	42.8	44.8	54.8	34.8	44.8	62.8
$\text{B}_2\text{O}_3$	27	50	27	27	-	16
$\text{SiO}_2$	13	-	-	15	35	4
$\text{CeO}_2$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
$\text{WO}_3$	-	-	4	10	5	-
$\text{TeO}_2$	-	-	10	-	-	7
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	17	5	4	13	15	10
Er	2.0	0.4	0.4	0.4	3.0	0.4
$T_g$	413	420	395	450	430	362
$\Delta\lambda$	125	120	119	119	128	115
D	$\Delta$	-	-	-	-	-

【0062】表6に示される例28～例31は、本発明の光増幅ガラスの第4の好ましい態様の例である。図4は、例30の光増幅ガラス中の $\text{Er}^{3+}$ イオンの上準位 $^4\text{I}_{13/2}$ 準位から下準位 $^4\text{I}_{15/2}$ 準位への発光における発光強度、および従来から知られている石英系ガラス（ $\text{Er}$ 添加石英系ガラス）中の $\text{Er}^{3+}$ イオンの同様の発光における発光強度の波長依存性を比較したものである。発光強度の単位は任意単位である。

【0063】図4において、発光強度が2.7以上の場合に利得が得られることがわかっている。利得が得られる波長範囲は、例30の光増幅ガラスの場合1487～1610nmであり、その $\Delta\lambda$ は123nmである。これは石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍である。例28、例29、例31の $\Delta\lambda$ も表6に示すが、いずれも石英系ガラスの $\Delta\lambda$ の約3倍である。

【0064】また、例28～例31の光増幅ガラスは、ファイバ加工時における結晶の析出が認められずファイバ成形性に優れている。第4の好ましい態様には属さない前掲の例22の光増幅ガラスは、ファイバ加工時に結晶の析出が若干認められた。

【0065】

【表6】

	例 28	例 29	例 30	例 31
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	42.8	44.7	42.8	54.8
$\text{B}_2\text{O}_3$	27	-	27	24
$\text{SiO}_2$	13	30	6	-
$\text{CeO}_2$	0.2	0.2	0.2	0.2
$\text{WO}_3$	-	5	-	4
$\text{TeO}_2$	-	-	17	14
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	10	15	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7	6.1	7	3
Er	2.0	3.0	0.4	0.4
$T_g$	414	428	422	391
$\Delta\lambda$	123	125	116	118
D	○	○	○	○

【0066】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の光増幅ガラスにより、より広帯域の光増幅が可能になり、波長多重伝送方式による大容量の情報伝送が可能になる。また、励起光として強度の大きいレーザー光を使用しても熱的な損傷が起りにくい。さらにファイバ加工時における結晶析出が起りにくくファイバ加工が容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光増幅ガラスと従来から知られている石英系ガラスの発光スペクトルを示す図。

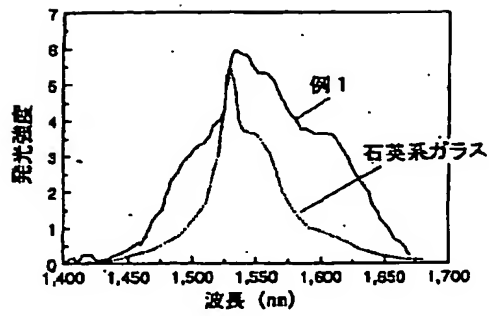
【図2】本発明の光増幅ガラスと従来から知られている石英系ガラスの発光スペクトルを示す図。

【図3】本発明の光増幅ガラスと従来から知られている石英系ガラスの発光スペクトルを示す図。

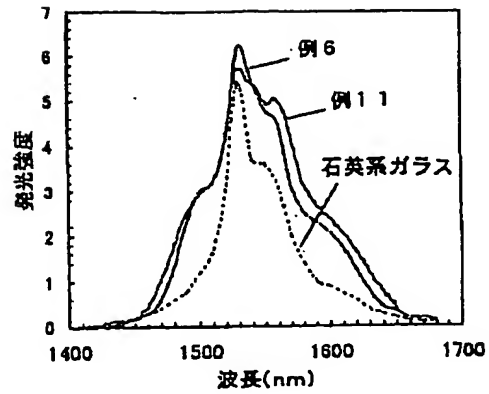
【図4】本発明の光増幅ガラスと従来から知られている石英系ガラスの発光スペクトルを示す図。

【図5】 $\text{Er}^{3+}$ イオンのエネルギー準位を示す図。

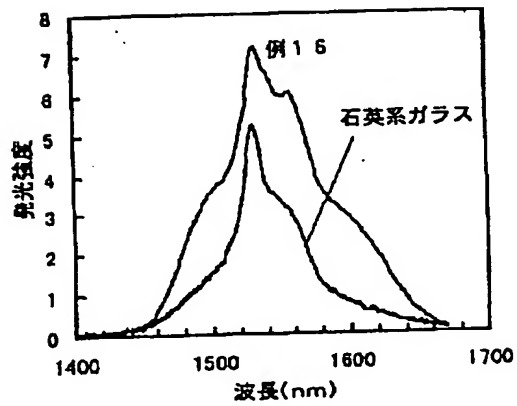
【図 1】



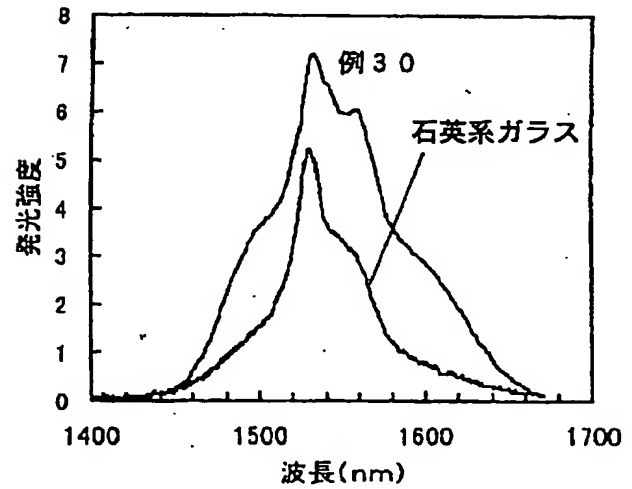
【図 2】



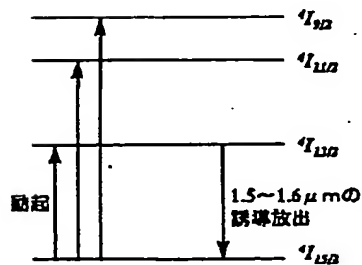
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C03C 3/15  
4/12

識別記号

F I

C03C 3/15  
4/12

テマコード (参考)

F ターム(参考) 4G062 AA07 BB01 BB05 BB07 CC10  
DA01 DA02 DA03 DA04 DA05  
DA06 DA07 DB01 DB02 DB03  
DC01 DC02 DC03 DC04 DC05  
DC06 DC07 DD01 DE01 DF01  
EA01 EA02 EA03 EA04 EA05  
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01  
EG01 FA01 FB01 FB02 FB03  
FB04 FB05 FC01 FC02 FC03  
FC04 FC05 FD01 FE01 FE02  
FE03 FE04 FE05 FF01 FG01  
FH01 FJ01 FK01 FL02 FL03  
GA04 GA05 GA06 GA07 GB01  
GC01 GD01 GD02 GD03 GD04  
GE01 HH01 HH03 HH05 HH06  
HH07 HH08 HH11 HH13 HH15  
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05  
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05  
KK06 KK07 NN01  
5F072 AB07 AB08 AK06 YY17